論　　著

氰氮化鈣之肥料學研究（第一報）

林　國　謙

1 緒　　論

本省氮質肥料，多施用硫酸錏，氰氮化鈣雖亦含有氮素，惟因具有毒害，農民不知避免，故施用不廣。

玆先就製法言之，氰氮化鈣者，乃以石灰與焦煤 (Coke) 置於電爐中，熱至 3000°C左右，生成炭化石灰 (Carbide)，嗣在1000°C 上下，通入氮氣而製成；一般市販之氰氮化鈣，全氮含量爲 17—22%，石灰 (CaO)爲 55—66%，及碳素 (C) 爲15%，氮質之形態大抵爲氰態(Cyanamide)，在貯存期中之主要變化，乃先由氰氮化鈣遊離生成氰氮化物 (Cyanamide)，又因其具有强鹽基性，更重合之而成 Dicyandiamide，遇及水分時先分解爲尿素，更分解則放出氨氣，氮素因而損失。以往學者對於氰氮化鈣肥料之研究，如鹽入及原田兩氏謂施用氰氮化鈣于水稻田內時，水稻生育之受害非因 Dicyandiamide 之影響，而係 Cyanamide 本身之作用，又手島氏稱氰氮化鈣在土壤中分解生成 Dicyandiamide 時，不但受土壤中 PH 値之影響，且受土壤中尿素生成之强烈作用而抑制，此外村田(3.4)。林小畑兩氏 (5.6) 對於氰氮化鈣在土壤中之變化，及水田之施用法等，均作有價値之研究。作者歷來在臺灣從事研究水田氰氮化鈣之合理施用法，以避免 Dicyandiamide 及 Cyanamide 之毒害作用爲試驗目的。藉供將來農民施用本肥料之參考。玆將研究經過及結果報告如次。

2 實驗方法與結果

氰氮化鈣施用於土壤，遇及二　化碳與水分時，則行分解，但其分解有正常及不正常者，玆以方程式示之如次：

正常分解　1. $CaCN_2+H_2O+CO_2=H_2CN_2+CaCO_3$

2. $H_2CN_2+H_2O=CO(NH_2)_2$

3. $CO(NH_2)_2+2H_2O=2NH_3+CO_2$

不正常分解　1. $2CaCN_2+2H_2O=Ca(CN_2H)_2+Ca(OH)_2$

2. $Ca(CN_2H)_2+H_2O+CO_2=C_2N_4H_4+CaCO_3$

由上可知氰氮化鈣分解時可生成 Cyanamide 及 Dicyandiamide，此二成分對於作物具有毒害作用知爲明瞭此等有害物質在土壤中之形態及其對於作物生育與收量之影響起見，特舉行下列實驗：

1 室內氰氮化鈣分解過程實驗：目的在明瞭Cyanamide在土壤中之分解速率及Dicyandlamide生成量，本試驗用同一方法，分夏冬兩季舉行，試驗時用三角瓶裝入供試土壤100克，氰氮化鈣

1克及水150cc. 使成水田狀態，每日測定其 $CNNH_2$ 態及 $C_2N_4H_4$ 態氮之含量，前者定量法採用日本農林省農事試驗場法，後者則用 Picric 酸銀法，供試土壤爲本所砂岩頁岩質第四紀新層，水田植土，其化學成分如下。

水分	N	P_2O_5	K_2O	CaO	腐植
7.07	0.21	0.07	0.17	0.12	1.60

水分腐植供試之氰氮化鈣全氮量爲19.01%，$CNNH_2$ 態氮爲15.7%，玆將試驗結果列如第一表：

第一表　室內土壤中氰氮化鈣分解過程

A. 夏季實驗成績

經過日數	年 月 日	氣溫 °C	$CNNH_2$ 態 N. mg	$CNNH_2$ 態 指數	$C_2N_4H_4$ 態 N, mg	$C_2N_4H_4$ 態 指數
當日	33 7 7	30	157*	100	—	—
1日	8	31	130	83	痕跡	—
2日	9	32	107	68	1	0.6
3日	10	32	91	58	17	11
4日	11	32	73	46	23	15
6日	13	32	53	34	36	23
8日	15	31	46	29	37	24
10日	17	31	30	19	35	22
12日	19	32	14	9	37	24
14日	21	32	6	4	42	27
20日	27	32			40	25

B 冬季實驗成績

經過日數	年 月 日	氣溫 C	$CNNH_2$ 態 N. mg	$CNNH_2$ 態 指數	$C_2N_4H_4$ 態 N. mg	$C_2N_4H_4$ 態 指數
	35. 12. 16	20	174	100	—	—
1日	17	20	147	84	—	—
2日	18	18	126	72	—	—
3日	19	17	115	66	14.3	8
4日	20	18	103	59	18.7	11
6日	22	17	98	56	26.1	15
8日	24	18	95	55	29.8	17
10日	26	21	88	51	38.1	22
12日	28	18	81	47	39.3	23
14日	30	17	77	44	38.7	22
20日	36. 1. 5	20	57	33	36.1	21

*：指數以土壤中 Cyanamide 態氮157mg作爲100計算。

由第一表：實驗結果可見在夏季時氰氮化鈣施用於水田初期分解甚速，至第四日 Cyanamide 態氮即減少爲46%，此後分解漸次緩慢，至第十四日僅餘4%矣，而 Dicyandiamide 在第二日開始生成第三日爲11%，此後逐日漸增，至第十四日達27%，是後則停止生成。

在冬季時因溫度比夏季低，故 Cyanamide 態氮分解緩慢，而 Dicyandiamide 態氮之生成量亦略減少。

2 盆栽毒害比較試驗：本試驗乃研究氰氮化鈣 ($CaCN_2$)，$CNNH_2$ 及 $C_2N_4H_4$ 三者對於水稻生育之影響。藉以明瞭水田施用氰氮化鈣後其毒害之由來，但因 $CNNH_2$ 及 $C_2N_4H_4$ 當時無從購買，故擧行盆栽之前不得不先行自製，其方法如下：

A. $CNNH_2$ 及 $C_2N_4H_4$ 結晶之製造

a. $CNNH_2$ 結晶之製造：用琉酸中和氰氮化鈣之飽和溶液然後過濾，將濾液在減壓下蒸溜，俟其冷却固化後以醚(Aether)溶解之，再除去醚即得 $CNNH_2$ 之結晶。

b. $C_2N_4H_4$ 結晶之製造：根據 $CNNH_2$ 在氫離子濃度 $10^{-8}-10^{-12}$ 範圍內急速重合之原理而製成。兩者結晶之純度經定量 $CNNH_2$ 爲 89.8%，而 $C_2N_4H_4$爲100%。

B. 氰氮化鈣 Cyanamide 及 Dicyandiamide 每盆施用量如第二表。

第二表 氰氮化鈣 $CNNH_2$ 及$C_2N_4H_4$之施用量(克/盆)

試驗區 \ 號次	0	1	2	3	4	5
氰氮化鈣區 (N)	0	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0
$CNNH_2$區 (N)	0	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0
$C_2N_4H_4$區 (N)	0	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0

C. 供試土壤爲本所水田土每盆用土15公斤。

D. 供試品種苗代日數及插秧期如下：

品種	第一次		第二次	
	苗代日數	插秧期	苗代日數	插秧期
臺中 65	20	35. 8. 22		35. 9 28

第三表：氰氮化鈣 CN_2H_2及 $C_2N_4H_4$ 對於盆栽水稻生育之觀察

A. 第一次試驗成績

試驗區 \ 插秧後日數		二日	四日	六日	十日
氰氮化鈣區	0				無異狀
	1		變黃	變黃	生育不良
	2		變黃	枯死狀態	枯死
	3	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死
	4	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死
	5	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死

$CNNH_2$ 區	0				無異狀
	1		變黃	變黃	生育不良
	2		變黃	枯死狀態	枯死
	3	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死
	4	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死
	5	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死
$C_2N_4H_4$ 區	0				無異狀
	1				葉先枯
	2				順次被害漸大
	3				〃
	4				〃
	5				〃

B. 第二次試驗成績

試驗區 \ 插秧後日數		二日	四日	六日	八日	三十日 稈高cm	三十日 莖數
氰氮化鈣區	0				無異狀	71	14
	1		稍稍被害	稍稍被害	被害(半枯死)	44	3
	2	萎凋	半枯死狀態	半枯死狀態	枯死	—	0
	3	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死	—	0
	4	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死	—	0
	5	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死	—	0
$CNNH_2$ 區	0				無異狀	71	14
	1		稍稍被害	稍稍被害	半枯死	55	11
	2	萎凋	半枯死狀態	半枯死狀態	枯死	35	1
	3	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死	—	0
	4	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死	—	0
	5	萎凋	枯死狀態	枯死	枯死	—	0
$C_2N_4H_4$ 區	0				無異狀	71	14
	1				葉稍枯	72	14
	2				順次被害漸大	71	13
	3				〃	66	12
	4				〃	67	8
	5				〃	46	4

玆將第一二兩次實驗結果列如第三表，由此表可知每盆 Cyanamide 施用量爲0.25克卽每公頃約50公斤時，尙可生育，但每盆超過0,5克卽每公頃多於100公斤時，則完全枯死，而 Dicyandiamide 每盆施用量 0,25克，卽約每公頃50公斤時僅稻葉尖端枯黃，但每公頃施用量爲100公斤，200公斤，500公斤，1000公斤時，則被害程度順次增大然仍不至枯死，由此可知氰氮化鈣對於水稻之爲害作用以 Cyanamide 爲主， Dicyandiamide 爲副，此正與鹽入，原田兩氏研究結果

相同。

3 田間實驗：由氰氮化鈣分解過程及盆栽實驗之結果，其對於水稻之爲害作用可以略知梗概，玆更以田間栽培實驗對照檢討其結果是否一致，據以往學者在日本試驗結果稱，氰氮化鈣之毒害作用必須在播種或移植之前二星期施用，方可避免，但本省地處熱帶，風土特殊常有不能等待二週之情形，是否可能縮短日數，有待於實驗之證明。

本實驗係在臺北市羅斯福路本所水田舉行，水稻品種爲臺中65號，肥料用氰氮化鈣，過燐酸鈣及硫酸鉀，三要素用量（N, P_2O_5, K_2O）各爲 80kg/ha 試驗處理中，關於氰氮化鈣之施肥時期，自挿秧前十四日起，每隔日施用一次，至挿秧當日止，共分八期，其他兩種肥料則在挿秧當日施下，田間用順次排列，每小區面積爲2.5×4.0公尺，合1/1000公頃，共八處理，卅三，卅四，兩年重覆二次，卅五年則重覆四次，每小區爲170穴，每穴五株，其他照一般耕作法行之，玆將試驗結果列如第四表。

第四表：氰氮化鈣施用時期對於水稻生育與收量之影響

A. 民國33年度第一期作(二區平均)

生育調查 / 試驗區	第一回調查 (25日)		第二回調查 (50日)		第三回調查 (75日)		收穫當時		收量 (g)		
	稈高 cm	莖數	稈高 cm	莖數	稈高 cm	莖數	稈高 cm	穗數	穀	粃	藁
挿秧當日施肥區	29	5	55	16	76	12	96	12	2,688	275	2,350
二日前施肥區	30	5	59	17	80	15	95	13	2,715	250	2,600
四日前施肥區	34	8	60	14	83	14	94	12	2,845	225	2,700
六日前施肥區	33	8	63	17	84	12	92	11	2,875	300	2,550
八日前施肥區	34	8	61	15	83	11	89	10	2,778	145	2,675
十日前施肥區	33	8	63	18	84	12	92	12	2,878	300	3,000
十二日前施肥區	32	7	58	12	81	10	90	10	2,800	225	2,700
十四日前施肥區	33	10	63	15	82	14	95	14	2,763	225	2,875

B. 民國33年第二期作(二區平均)

生育調查 / 試驗區	第一回調查 (25日)		第二回調查 (50日)		第三回調查 (75日)		收穫當時		收量 (g)		
	稈高 cm	莖葉	稈高 cm	莖葉	稈高 cm	莖葉	穗高 cm	穗數	穀	粃	藁
挿秧當日施肥區	36	4	62	15	85	14	92	14	2,275	90	2,200
二日前施肥區	37	6	65	16	86	13	90	11	2,748	113	2,950
四日前施肥區	42	9	69	14	88	15	90	13	2,755	98	2,950
六日前施肥區	43	11	70	15	90	14	94	13	2,615	133	3,000
八日前施肥區	43	9	72	15	90	14	89	14	2,645	118	3,125
十日前施肥區	43	10	72	15	91	15	91	15	2,848	118	3,450
十二日前施肥區	43	11	70	17	94	14	92	14	2,933	130	3,750
十四日前施肥區	44	10	69	15	92	14	88	14	2,900	145	3,450

C. 民國34年第一期作(二區平均)

生育調查 / 試驗區	第一回調查(25日)		第二回調查(50日)		收穫當時		收量 (g)	
	稈高cm	莖數	稈高cm	莖數	稈高cm	穗數	穀	藁
挿秧當日施肥區	26	4	48	14	90	13	2,290	2,250
二日前施肥區	29	6	49	15	90	13	2,390	2,150
四日前施肥區	29	6	50	14	88	14	2,425	2,450
六日前施肥區	29	7	53	16	91	15	2,515	2,350
八日前施肥區	31	8	54	16	90	15	2,560	2,450
十日前施肥區	29	7	50	15	91	14	2,440	2,350
十二日前施肥區	29	7	48	14	87	14	2,375	2,200
十四日前施肥區	30	8	51	17	89	15	2,375	2,600

D. 民國35年第一期作(四區平均)

生育調查 / 試驗區	第一回調查(一個月)		第二回調查(二個月)		收穫當時		收量 (g)		
	稈高cm	莖數	稈高cm	莖葉	稈高cm	穗數	穀	秕	藁
挿秧當日施肥區	34	13	63	16	92	13	3,086	176	3,875
二日前施肥區	34	13	63	17	92	14	3,038	150	4,025
四日前施肥區	35	16	63	18	93	14	3,150	238	4,250
六日前施肥區	34	15	63	19	92	14	3.114	249	4,775
八日前施肥區	35	15	65	21	95	15	3,113	275	4,800
十日前施肥區	35	15	63	19	94	15	3,050	213	4,400
十二日前施肥區	34	17	65	19	94	15	3,063	263	4,450
十四日前施肥區	34	16	65	19	96	16	3,200	238	4,725

E. 民國35年第二期作(四區平均)

生育調查 / 試驗區	第一回調查(一個月)		第二回調查(二個月)		收穫當時		收量 (g)		
	稈高cm	莖數	稈高cm	莖數	稈高cm	穗數	穀	秕	藁
挿秧當日施肥區	39	8	88	15	85	14	因暴風毀害不得正確成績	與穀欄相同	1,750
二日前施肥區	48	13	87	16	86	14			3,325
四日前施肥區	52	14	87	16	84	15			3,988
六日前施肥區	53	13	86	16	83	15			3,925
八日前施肥區	54	13	89	16	89	14			3,988
十日前施肥區	56	14	91	16	84	15			3,963
十二日前施肥區	57	12	86	15	83	14			3,900
十四日前施肥區	57	13	84	16	81	15			3,825

(A)：備考　挿秧當日施肥區及二日前施肥區在挿秧後有凋萎枯死者，其餘初期生育不良。

(B)：備考　在挿秧後第一週，挿秧當日施肥區及二日前施肥區之稻葉呈黃色，迄十日左右則呈枯死狀態，生育極爲悪劣。

(C)　備考：在挿秧後第四日，挿秧當日施肥區變黃，在挿秧後第六日，挿秧二日前施肥區變黃至第十七日則漸漸恢復常態矣，民國34年第二期作因空襲頻仍未克舉行。

(D)　備考：在挿秧後第六日，挿秧當日施肥區及挿秧二日前施肥區，水稻之被害雖少，但生育不良，使用之氰氮化鈣較舊，其成分含量分析如下：全氮量15.8%，$CNNH_2$ 態氮10.8%，$C_2N_4H_4$ 態氮2.9%。

(E)　備考：a. 在挿秧後第三日觀察結果，挿秧當日施肥區之水稻黃色，在第十日則大部份枯死（107株中約有98株枯死）挿秧第二日前施肥區及四日前施肥區則稍爲變黃，過後則恢復常態。

b. 使用之氰氮化鈣爲臺灣肥料公司新製品，其成分含量如下：全氮量 18.2%，$CNNH_2$ 態氮17.4%，$C_2N_4H_4$ 態氮0%。

c. 九月廿六日暴風雨襲來，適值出穗，被害慘重，故本期作穀與粃不能得正確成績，單列藁之收量只可供爲參考耳。

綜合上表，得穀與藁平均收量與指數如第五表，由此可知，施用氰氮化鈣作爲基肥時，至少需在挿秧前四日或七日施下，方可安全無慮。

第　五　表

試驗區	挿秧當日施肥區	二日前施肥區	四日前施肥區	六日前施肥區	八日前施肥區	十日前施肥區	十二日前施肥區	十四日前施肥區
穀收量 (g)	2.585	2,723	2,794	2,780	2,774	2,804	2,793	2,810
指數	92	97	99	99	99	100	99	100
藁收量 (g)	2,485	3,010	3,268	3,320	3,408	3,433	3,400	3.495
指數	71	86	94	95	98	98	97	100

3　摘要與結論

1　本試驗之目的，乃研究氰氮化鈣合理之施用法，以避免其施於水田時，生成氰氮化物 (Cyanamide) 及 Dicyandiamide，對於水稻發生毒害作用，試驗步驟分爲三項：

(1) 氰氮化鈣分解過程實驗

(2) 盆栽毒害比較試驗

(3) 田間氰氮化鈣施用期試驗

2　由氰氮化鈣分解過程試驗結果，可知在夏季氣溫30°C～32°C時，若以氰氮化鈣1克中含有氰態氮157mg作爲指數100，經過四日則剩46%，六日則剩34%，十四日則剩4%，即在二星期大部分解終了，而 Dicyandiamide 在第二日開始生成，第十四日增加至27%，達最高量，在冬季17°C—21°C低溫時 Cyanamide 之分解較夏季高溫時緩慢，而 Dicyandimide 之生成量亦較少。

3　盆栽毒害比較試驗，所用之氰態氮爲氰氮化鈣 $CNNH_2$ 及 $C_2N_4H_4$ 三種，後兩者因當時無從講買，特舉行自製，其純度經定量 Cyanamide 爲89.3%，Dicyandiamide 爲100%，由本試驗結果，可知氰氮化鈣對於水田之毒害作用以 Cyanamide 爲主，蓋施用氰氮化鈣區之被害情形正與施用單體 $CNNH_2$ 區相同，若從施用量方面言之，施用之氰氮化鈣其 $CNNH_2$ 態氮之含

量每公頃50公斤以內者均可生育，每公頃100公斤以上者則完全被害枯死。

4. 盆栽害毒比較試驗時 Dicyandiamide 對於水稻爲害作用較弱，即每公頃50公斤，時僅在水稻葉之尖端稍有枯黃其他無大影響，每公頃100，200，500乃至1000公斤，則其被害程度順次增大，然亦不至於枯死。

5 從田間氰氮化鈣施用期實驗結果，可知每公頃施用氰氮化鈣80公斤時，在插秧當日施用區之被害頗烈，水稻呈凋黃，而數日後呈現枯死狀態，但過後大部復蘇，少數枯死。

6 插秧前二日施用區在插秧後稻葉萎黃被害程度較當日施用區爲輕，其他提前施用各區，被害尤輕。

7 就田間試驗中水稻分蘗狀況言之，插秧當日肥區因受氰氮化物 (Cyanamide) 之毒害，在初期 (25日—30日) 幾無分蘗，甚至反而減少，在插秧後50—60日其分秧數雖可追及其他處理各區，但結果仍不良，插秧二日前施肥區則較佳。

8 從穀實與藁桿平均收量言之，若各以二週前施肥區作爲 100，則穀實指數在插秧當日施肥區僅爲92，二日前施肥區爲97，四日前施肥區爲99，藁桿指數在插秧當日施肥區爲71，二日前施肥區爲86，四日前施肥區爲94。

9 綜上而觀，在田間實驗時，以插秧當日施肥區被害最大，二日前及四日前施肥區被害程度漸次減輕，此參照盆栽試驗 Cyanamide 爲害之情形可以明矣，又每公頃含有氰態氮40公斤，在生育初期雖亦受害，但不至枯死，由燒杯中分解過程實驗之結果，可知施肥後四日氰態氮僅餘46～59%，若換算之，約合每公頃40公斤，此種結果正相一致，故如氰氮化鈣作爲基肥施用於水田時，若其土質類似本所水田土壤者，至少需在插秧前四日施下，若在六日前施用則更安全矣。

本研究承農業化學系主任陳振鐸教授，三宅捷博士，大野成雄博士，鳥居嶺博士，及國立臺灣大學教授惠岡松雄博士，徐水泉博士等詳加指示，並承林棟源，歐金堯，林金燦及高金生諸先生盡力協助，林家棻先生對本文加以校正，作者特此謹致謝忱。

參　考　文　獻

1 鹽入松三郎原田登五郎　濕田狀態の土壤中に於ける石灰窒素の分解に就て
土壤肥料新報15卷—334，1941

2 手島寅太郎　石灰窒素及其誘導體の土壤中に於ける變化に就て
日本土壤肥料學雜誌9卷—269，1935

3 村田久次　石灰窒素の土壤中に於ける變化に就て（第1報）農藝化學會誌6卷—261，1930

4 村田久次　石灰窒素の土壤中に於ける變化に就て（第2報）農藝化學會誌8卷—1161，1932

5 小畑秀雄　水稻に對する石灰窒素の合理的施用法に關する試驗成績，
土壤肥料新報14卷—312，1940

6 林義三，小畑秀雄　シアナミド誘導化合物並に之等を含有する石灰窒素變性肥料の肥效に就て　農林省農事試驗場彙報　2卷—308，1934

7 林義三　紙袋包裝石灰窒素貯藏試驗(第1報)　土壤肥料新報　7卷—2，20

8 戶島右二　石灰窒素は人畜に有害なりや　土壤肥料新報　4卷—104，1930

9 杉野目晴貞　梅澤純夫　化學實驗第2部合成編

10 宇野昌平　化學肥料工業實驗法　1941

11 松山芳彥　農藝化學分析書　第1編